

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

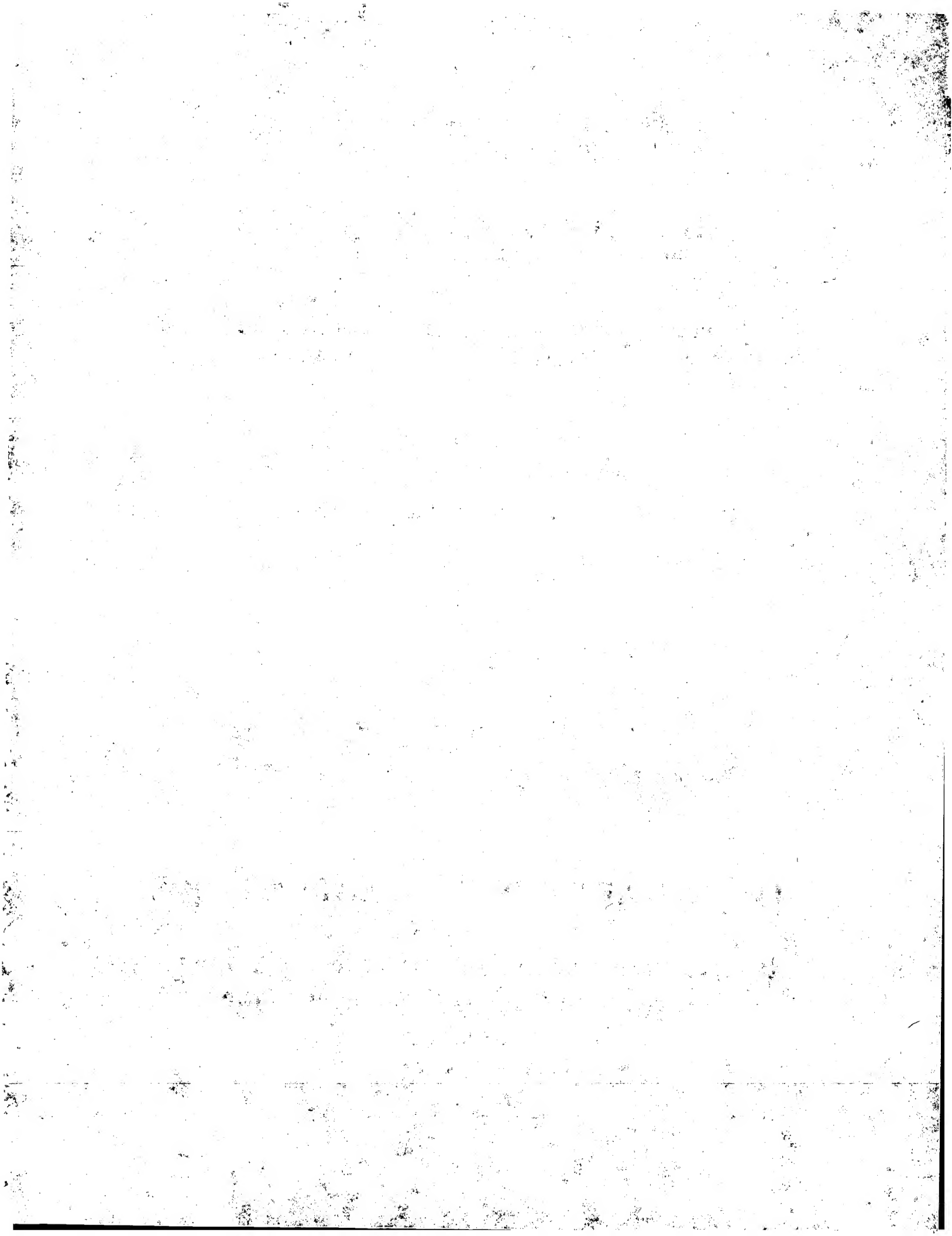
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



T S6/7

6/7/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004450529

WPI Acc No: 1985-277407/198545

Washing additive filled in PVA bag - contg. nonionic surfactant, quat. ammonium cpd. and/or fatty amine ethoxylate and/or salt, activator for per-cpds. and viscosity regulator

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: CARDUCK F J; KOSTER K; PUCHTA R; WILSBERG H M

Number of Countries: 015 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3415880 | A | 19851031 | DE 3415880 | A | 19840428 | 198545 B |
| EP 160254 | A | 19851106 | EP 85104801 | A | 19850420 | 198545 |
| JP 60235899 | A | 19851122 | JP 8592152 | A | 19850427 | 198602 |
| US 4610799 | A | 19860909 | US 85725842 | A | 19850422 | 198639 |
| ES 8607381 | A | 19861101 | ES 542592 | A | 19850426 | 198701 |
| EP 160254 | B | 19880817 | | | | 198833 |
| DE 3564448 | G | 19880922 | | | | 198839 |
| CA 1241889 | A | 19880913 | | | | 198841 |

Priority Applications (No Type Date): DE 3415880 A 19840428

Cited Patents: A3...8613; DE 2744642; EP 106634; EP 226; EP 79712; FR 2367114; No-SR.Pub

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|--|--|
| DE 3415880 | A | | 19 | | |
|------------|---|--|----|--|--|

| | | | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|
| EP 160254 | A | G | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

| | | | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|
| EP 160254 | B | G | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Abstract (Basic): DE 3415880 A

Washing additive comprises (A) a mixt. of several detergent constituents, enveloped in (B) a bag-like article of a PVA-based foil which dissolves easily in aq. solns. contg. borate. The novelty consists in using a mixt. (A) contg. (a) at least one nonionic surfactant, (b) (i) a quat. ammonium cpd. with a long-chained 10-20C alkyl or alkenyl gp., balance 1-4C alkyl gps., and/or (ii) an adduct of 1-6 mil C₂H₄O to 1 mol prim. fatty amine with a long-chained 10-16C alkyl or alkenyl gp., and/or (iii) a beta-aminoalkyl propionic acid salt of formula (I) R-NH-CH₂-CH₂-COONa. R = 10-18 (14)C alkyl or alkenyl, (c) an activator for per-cpds., (d) a polyhydric alcohol for anti-gelling agent and (e) an amt. of viscosity regulators such as to set up viscosity 1000-100000 mPa.sec. at shear-falls of 5-500/sec.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is added to washing baths to increase washing activity. The removal of bleachable stains as well as fat-/oil- and pigment soiling from the textiles to be washed is improved. The consumer does not come into contact with the active ingredients of the additive. After washing, the water-insoluble substrate need not be sorted out of the washed textiles.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 160254 B

A washing additive comprising (a) a mixture of several detergent constituents, (b) a bag-like structure surrounding (a) of a polyvinylalcohol-based film readily soluble in borate-containing

aqueous solutions, characterised in that the mixture (a) contains at least one nonionic surfactant, a quaternary ammonium compound containing a long-chain C10-C20-alkyl or alkenyl radical and, for the rest, C1-C4-alkyl radicals and/or an adduct of from 1 to 6 moles of ethylene oxide with 1 mole of a primary fatty amine containing a long-chain C10-C16-alkyl or alkenyl radical and/or a compound corresponding to the following formula $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in which R is an alkyl or alkenyl radical containing from 10 to 18 carbon atoms, more especially 14 carbon atoms, an activator for per compounds and a polyhydric alcohol as antigel agent and viscosity regulators in such a quantity that it has a viscosity of from 1000 to 100000 mPa.s for a shear gradient of from 5 to 500 s⁻¹. (8pp)

Abstract (Equivalent): US 4610799 A

Detergent paste compsn. comprises (a) 2-30 pts. of 1 or more nonionic surfactant; (b) 0.5-10 pts.wt. of (i) a quat. ammonium cpd. contg. 1 (10-20C) alkyl or -alkenyl gp. and 3(1-4C)alkyls, (ii) a fatty amine contg. a (10-18C) 1-6 mols. of ethylene oxide with 1 mol. of prim. fatty amine contg. a (10-18C) alkyl or -alkenyl gp., and/or (iii) $RNHCH_2CH_2COONa$ where R is a (10-18C)alkyl or -alkenyl; (c) 2-30 pts.wt. of 1 or more activator for per cpds.; (d) 2-50 pts.wt. of 1 or more polyhydric alcohol antigel agent; (e) 5-20 prs.wt. of 1 or more viscosity regulator in amt. to give compsn. viscosity of 1000-100,000 ,Pas; (f) 0-5 pts. wt. of 1 or more heavy metal complexing agent; and opt. (g) a small amt. of foam regulator and/or dye.

Cpds. (a) comprises an adduct of ethylene oxide with a (12-18C) fatty alcohol or oxoalcohol contg. 3-10 mols of ethylene oxide per mol. of alcohol. Cpd. (e) comprises a water insoluble zeolite, highly dispersed silica, layer silicate, water-soluble salt, sugar, polyglycol, or fatty alcohol ethoxylate contg. 15 mols. or more of ethylene oxide per mol. of the alcohol.

USE - As a washing additive in a bag filled with prod. of a PVA-based film readily soluble in borate-contg. aq. solns.. (6pp)s

Derwent Class: A92; D25; E19

International Patent Class (Additional): C11D-001/83; C11D-003/39;

C11D-011/00; C11D-017/04

?



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

0 160 254
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
17.08.88

(51) Int. Cl.⁴ : **C 11 D 17/04, C 11 D 3/39,**
C 11 D 1/835, C 11 D 1/94

(21) Anmeldenummer : 85104801.7

(22) Anmeldetag : 20.04.85

(54) **Waschzusatz.**

(30) Priorität : 28.04.84 DE 3415880

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.11.85 Patentblatt 85/45

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 17.08.88 Patentblatt 88/33

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 000 226
EP-A- 0 079 712
EP-A- 0 106 634
FR-A- 2 367 114

(73) Patentinhaber : Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder : Wilsberg, Heinz-Manfred
Bernhard-Falk-Strasse 7
D-5000 Köln 60 (DE)
Erfinder : Puchta, Rolf, Dr.
Schubertweg 1
D-5657 Haan (DE)
Erfinder : Köster, Klaus, Dr.
Kurt-Schumacher-Strasse 1
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder : Carduck, Franz-Josef, Dr.
Landstrasse 18
D-5657 Haan (DE)

EP 0 160 254 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Waschzusatz, welcher Waschflotten zur Steigerung der Waschwirkung beigelegt werden kann. Durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Additivs wird die Entfernung von bleichbaren Ansammlungen sowie von Fett-/Öl- und Pigmentschmutz aus den zu waschenden Textilien verbessert.

Beim Waschen von Textilien wird die Waschflotte im allgemeinen auf eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Temperatur erwärmt. Durch diese Maßnahme wird die Waschleistung der eingesetzten Waschmittel zum Teil erheblich verstärkt. Die Erwärmung der Waschflotte und der Textilien ist allerdings mit einem erhöhtem Energieaufwand beim Waschen verbunden. Da außerdem manche Textilien, insbesondere Textilien aus Wolle oder synthetischen Fasern aus verschiedenen Gründen bei erhöhter Temperatur nicht gewaschen werden können, sind immer wieder Versuche gemacht worden, gute Waschergebnisse beim Waschen mit niedrigen Temperaturen zu erreichen. Bei niedrigen Waschtemperaturen ist aber die Wirkung der zur Entfernung von bleichbaren Flecken häufig verwendeten Perverbindungen zum Teil erheblich verringert oder sogar soweit abgeschwächt, daß derartige Flecken nicht mehr entfernt werden. Aus diesem Grunde setzt man Waschmitteln zur Erhöhung der Bleichwirkung sogenannte Bleichaktivatoren zu, die die bleichende Wirkung der Perverbindungen verstärken und die Wirkung auch schon bei niedrigeren Waschtemperaturen einsetzen lassen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Perverbindungen und Bleichaktivatoren in Waschmitteln verringert aber deren Lagerstabilität, insbesondere, wenn die Materialien während der Lagerung nicht vor Feuchtigkeit geschützt werden können. Versuche zur Verbesserung der Stabilität führten in der Regel zu einer beträchtlichen Verringerung der Bleichwirkung der Waschmittel. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, den Bleichaktivator getrennt von dem die Perverbindung enthaltenden Waschmittel zu lagern und wenigstens einen Teil des Aktivators erst unmittelbar vor Gebrauch der Waschflotte zuzusetzen. Die DE-A-27 44 642 beschreibt zur Lösung dieses Problems ein Waschmittel-Additiv, das einen organischen Bleichaktivator in wasserfreisetzbare Kombination mit einem nichtteilchenförmigen Substrat enthält. Außer dem Bleichaktivator und eventuellen Freisetzungshilfsmitteln kann das Waschmittel-Additiv der DE-A-27 44 642 noch weitere Zusätze, wie z. B. Schaummodifikatoren, Chelat-bildende Mittel, Schmutzsuspensionsmittel, optische Aufheller, Bakterizide, Antitrübungsmittel, Enzyme, Textilweichmacher, Duftstoffe enthalten. Durch die Trennung von Bleichaktivator und bleichender Perverbindung bis unmittelbar vor dem Gebrauch können die Probleme, die bei der gemeinsamen Lagerung von Perverbindungen und Bleichaktivatoren entstehen, vermieden werden. Eine weitere Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln auf Basis von Aniontensiden und anorganischen Persalzen ermöglicht ein Additiv, das nach der Lehre der DE-A-28 57 153 zusätzlich zu einem Bleichaktivator eine Kombination aus einem alkoxylierten nichtionischen Tensid und einem kationischen Tensid mit einem 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest und im übrigen kurzen Resten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen auf einem Substrat enthält. Ein Nachteil der genannten Additive besteht aber darin, daß der Verwender dieser Additive beim Entnehmen der Additive aus der Verpackung und beim Zusetzen der Additive zu der Waschmittelflotte mit den Wirkstoffen in Berührung kommt, was abgesehen von einem teilweise unangenehmen Gefühl zu Hautirritationen führen kann. Ein weiterer Nachteil der genannten Additive besteht darin, daß nach der Wäsche das wasserunlösliche Substrat aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher, einen Waschzusatz zur Verstärkung der Waschleistung von Waschmitteln zur Verfügung zu stellen, bei dem der Benutzer nicht mit den Wirkstoffen des Additivs in Berührung kommt und dessen Substrat nach der Wäsche aus den gewaschenen Textilien nicht aussortiert zu werden braucht.

Der Waschzusatz nach der vorliegenden Erfindung umfaßt daher

- a) ein Gemisch aus mehreren Waschmittelbestandteilen,
 - b) ein a) umhüllendes beutelartiges Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leicht löslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol,
- das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gemisch a) wenigstens ein nichtionisches Tensid, eine quartäre Ammoniumverbindung mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Anlagerungsprodukt von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, einen Aktivator für Perverbindungen und einen mehrwertigen Alkohol als Antigelmittel enthält und soviel an Viskositätsregulator enthält, daß es eine Viskosität von 1 000 bis 100 000 mPas aufweist.

Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxoalkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und

Insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol enthalten. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaumdämpfungsmittel sind beispielsweise die bekannten Silikonöle. Durch den Gehalt der erfindungsgemäßen Waschzusätze an nichtionischen Tensiden wird vor allem die Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmutzungen beim Waschen gefördert.

Der Verbesserung der Entfernung von Pigmentverschmutzungen aus Textilien dient der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an bestimmten quartären Ammoniumverbindungen und/oder Ethylenoxid-Addukten von primären Fettaminen und/oder von β -Aminoalkyl/-alkenyl-propionsäure-Salzen der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$; Geeignete quartäre Ammoniumverbindungen enthalten als langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche der verschiedenen Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist daher ebenfalls bevorzugt.

Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetylglukoluril bzw. Pentaacetylglucose bzw. insbesondere Tetraacetylthylendiamin. In Verbindung mit Perverbindungen der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Textilverschmutzungen.

Als Antigelmittel enthält das erfindungsgemäße Waschmittel-Additiv mehrwertige Alkohole, die in der Lage sind, das bekannte Gelieren des nichtionischen Tensids bei Kontakt mit Wasser zu verhindern. Geeignete Antigelmittel sind vorzugsweise mehrwertige Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit dem nichtionischen Tensid innig vermischt werden. Die antigelierende Wirkung des mehrwertigen Alkohols kann noch verstärkt werden, wenn man statt des mehrwertigen Alkohols allein ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C10- bis C20-Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol einsetzt. Als Antigelmittel verwendbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder Glycerin oder Mischungen der genannten mehrwertigen Alkohol zur Verstärkung der Antigeliervirkung verwendet werden kann, ist Talgalkoholethoxylat mit 2 Mol Ethylenoxid; aber auch C12- bis C14-Fettalkoholethoxylat mit 3 Mol Ethylenoxid, das ca. 70% C12-Fettalkohol ethoxylat enthält, ist als Antigelmittel geeignet. Wird ausschließlich ein mehrwertiger Alkohol als Antigelmittel eingesetzt, erhält man eine gute Antigeliervirkung, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von etwa 1 : 1 bis 1 : 2 liegt. Setzt man dagegen ein Gemisch aus mehrwertigem Alkohol und Fettalkoholethoxylat ein, erhält man sehr gute Ergebnisse, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkoholethoxylat im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu (0,5 bis 4) liegt. Die antigelierende Wirkung des Antigelmittels kann noch gesteigert werden, wenn man zu den bisher beschriebenen Antigelmitteln zusätzlich in Wasser leicht lösliche Verbindungen, insbesondere Natriumborat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumacetat oder auch Zucker verwendet. Wichtig für ein gutes Auflösungsverhalten ist eine Viskosität des Beutelinhalts im Bereich von 1 000 bis 100 000 mPas. Zur Einstellung einer Viskosität in dem genannten Bereich kann eine Reihe unterschiedlicher Zusätze als Viskositätsregulatoren verwendet werden, beispielsweise wasserunlöslicher Zeolith, insbesondere vom Typ Zeolith A, hochdisperse Kieselsäure, Schichtsilikate, insbesondere quellfähige Schichtsilikate vom Typ des Bentonits und des Hectorits, aber auch wasserlösliche Salze, sowie Zucker, Polyglykole oder Fettalkoholethoxylate mit einem hohen Anteil an Ethylenoxid. Ein hoher Anteil an Ethylenoxid in Fettalkoholethoxylaten im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Fettalkoholethoxylat pro Mol Fettalkohol etwa 15 bis 25 Mol Ethylenoxid enthält.

Zur Komplexierung von störenden Schwermetallionen enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise geringe Mengen von Chelatbildnern. Besonders geeignet haben sich hierfür wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäure aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

Erfindungsgemäße Waschzusätze enthalten in wasserlöslichen Beuteln dickflüssige bis pastöse Gemische folgender Wirkstoffe:

- 2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,
 - 0,5 bis 10 Gew.-Teile quartäre Ammoniumverbindung und/oder Fettaminderivat und/oder eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$,
 - 2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,
 - 0 bis 5 Gew.-Teile Schwermetallkomplexbildner.
- Hinzu kommen

2 bis 50 Gew.-Teile Antigelmittel,

5 bis 20 Gew.-Teile Viskositätsregulatoren,

Rest Gew.-Teile schaumregulierende Mittel, Farbstoffe in geringen Mengen.

Die genannten Wirkstoff-Kombination wird von einem Beutel aus wasserlöslicher Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt. Damit sich der Beutel in der Waschmaschine beim Waschen, insbesondere beim Waschen mit kurzem Flottenverhältnis (= Verhältnis von Wäsche zu Wasser), schnell und vollständig auflöst, werden an das Beutelmateriale besondere Anforderungen gestellt. Eine Polyvinylalkohol-Folie, die diesen Anforderungen genügt, ist Gegenstand der EP-A-0 079 712. Nach der Lehre dieser Patentanmeldung lösen sich Folien aus Polyvinylalkohol in borathaltigen Waschflotten schnell und vollständig, wenn der Polyvinylalkohol ein Molgewicht unterhalb etwa 50 000 hat und/oder wenn der Polyvinylalkohol eine Polyhydroxyverbindung mit einer bestimmten Bindungskonstanten mit Borat enthält und/oder wenn der Polyvinylalkohol eine Säure mit einer bestimmten Dissoziationskonstanten enthält. Die Forderung nach schneller Auflösung in borathaltigen Waschflotten ergibt sich aus dem üblicherweise in Waschmitteln verwendeten Perborat als bleichendem Wirkstoff.

Eine Folie mit zufriedenstellenden Löseeigenschaften besteht aus Polyvinylalkohol mit einem Molgewicht von ca. 10 000. Der Polyvinylalkohol ist zu 88 % hydrolysiert und macht 71 Gew.-% der Folie aus. Zusätzlich enthält die Folie Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit und Wasser in geringen Mengen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes erfolgt beispielsweise, indem man das nichtionische Tensid erwärmt und mit dem Schauminhibitor vermischt. In erwärmtem Zustand mischt man das Antigelmittel und gegebenenfalls den Komplexbildner ein. Anschließend suspendiert man mit intensiv wirkenden Mischorganen die pulverförmigen Viskositätsregulatoren und kühlt die Suspension ab. Man erhält eine Paste, die man in einen Beutel in einer Menge füllt, die für die Steigerung der Waschleistung von handelsüblichen Waschmitteln ausreicht. Die Beutel verschließt man durch thermisches Verschweißen oder durch Befeuchten der Kanten mit Wasser und trocknen lassen unter Zusammendrücken. Ein Verfahren zur Herstellung des Waschzusatzes ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid gegebenenfalls zusammen mit dem Schauminhibitor auf 40 bis 75 °C erwärmt, das Antigelmittel und gegebenenfalls den Komplexbildner damit vermischt, den Aktivator für Perverbindungen, die quartäre Ammoniumverbindung und/oder das Aminderivat und/oder die Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ zusammen mit den Viskositätsregulatoren unter Einleiten hoher Scherkräfte in dem Vorgemisch suspendiert, anschließend auf Raumtemperatur abkühlt und mit einem beutelartigen Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt.

35

Beispiele

Die folgenden Beispiele 1 bis 5 beschreiben die Zusammensetzung und die Herstellung von erfindungsgemäßen Waschzusätzen.

40

Beispiel 1

1,35 kg C14-/C15-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid wurden mit 0,077 kg schauminhibierendem Siliconöl unter Erwärmen vermischt. Zu dieser Mischung wurden 0,483 kg Propylenglykol-1,2, 0,483 kg Glycerin und 0,133 kg Oleyl-/Cetylalkohol + 2 Mol Ethylenoxid hinzugegeben und auf 60 °C erwärmt. Nach der Homogenisierung wurden 0,720 kg Polyethylenglykol (Molgewicht ca. 4 000) in fester Form zugesetzt und in dem Gemisch aufgeschmolzen. Hierzu fügte man 0,315 kg des Hexanatriumsalzes von Ethylendiamintetramethylenphosphonat als 50 gew.-%ige wäßrige Lösung. Mit einer Dissoolverseibe wurden dann 0,483 kg Tetradecyltrimethylammoniumbromid, 1,253 kg Tetraacetylthyldiamin, 0,238 kg hochdisperse Kieselsäure und 1,463 kg Natriumsulfat in dem erhaltenen flüssigen Gemisch suspendiert und die Suspension in einer Zahnkolloidmühle naß vermahlen. Nach dem Abkühlen auf 30 bis 35 °C erhielt man eine Paste mit einer Dichte von 1,29 g/cm³ und einer Viskosität (nach DIN 114, Contraves-Rotationsviskosimeter) von 65 000 mPas (Schergefälle $D = 5,6 \text{ s}^{-1}$) bzw. 6 200 mPas ($D = 500 \text{ s}^{-1}$).

35,9 g dieser Paste wurden in einem Beutel (Kantenlänge 7,5 x 7,5 cm) aus einer 65 µm dicken Folie aus 71 Gew.-% Polyvinylalkohol (Molgewicht ca. 10 000, Hydrolysegrad 88 %), 6 Gew.-% Glycerin, 6 Gew.-% Trimethylolpropan, 7,5 Gew.-% Sorbit, Rest Wasser, gefüllt; durch thermisches Verschweißen wurde der Beutel geschlossen.

So hergestellte Beutel wurden zur Bestimmung des Auflöseverhaltens und der waschkraftsteigernden Wirkung verwendet.

Zur Prüfung des Auflöseverhaltens wurde ein Beutel zusammen mit Textilien in einen Waschautomaten (Typ Miele De Luxe W 433) gegeben, bei 30 °C gewaschen und nach 5, 10 und 15 Minuten Waschkauer geprüft, ob noch Rückstände des Waschzusatzes an den Waschmaschinenteilen, die mit der Waschflotte in Berührung kommen, bzw. ob Reste des Waschzusatzes in der Wäsche festgestellt werden können. Dieser Versuch wurde 25 mal durchgeführt. In 19 Fällen wurden bereits nach 5 Minuten keine Rückstände mehr festgestellt, nach weiteren 5 Minuten waren in 24 von 25 Versuchen keine Rückstände mehr feststellbar und nach insgesamt 15 Minuten waren die Waschzusätze in allen Fällen vollständig

aufgelöst. Verwendete man keine oder nicht erfindungsgemäße Antigelmittel, waren stets Rückstände des Beutelinhalts oder sogar der gesamte Beutelinhalt an den Maschinenteilen und/oder auf der Wäsche feststellbar. Der erfindungsgemäße Waschzusatz löste sich bei höheren Wassertemperaturen als 30 °C noch schneller auf.

- 5 Zur Prüfung der Waschkraftverbesserung durch den erfindungsgemäßen Waschzusatz wurden in einem Waschautomaten (Miele De Luxe W 433) mit Pigmentschutz, mit Öl/Fett und bleichbaren Ansammlungen angesammelte Prüftextilien bei 60 °C zusammen mit 3 kg sauberer Füllwäsche und einem Waschzusatz nach Beispiel 1 30 Minuten lang gewaschen. Als Waschmittel wurde ein Billigwaschmittel mit 2/3 Soll-Dosierung verwendet. Es wurde eine sehr deutliche Entfernung der Ansammlungen festgestellt, die derjenigen entsprach, die man erhielt, wenn man ein handelsübliches Waschkraftverstärkertuch, das die Wirkstoffe auf seiner Oberfläche trug und nach dem Waschen aus der Wäsche aussortiert werden mußte, verwendete.

Beispiel 2

- 15 Analog Beispiel 1 wurde eine Wirkstoffpaste hergestellt, die zusätzlich 0,720 kg Sorbit, aber keine hochdisperse Kieselsäure und kein Natriumsulfat enthielt. Auf das in Beispiel 1 beschriebene Naßvermahlen wurde bei diesem Beispiel verzichtet. Die Paste hatte nach dem Abkühlen auf 27 °C eine Viskosität von 80 000 mPas ($D = 5,6 \text{ s}^{-1}$), die durch eine Scherbelastung auf niedrigere Werte reduziert werden konnte. Das Auflösungsverhalten und die waschkraftverstärkende Wirkung der wie in Beispiel 1 in Beutel
- 20 abgefüllten Paste entsprach dem Produkt von Beispiel 1.

Beispiel 3

- 25 Eine Paste analog Beispiel 1, die statt des Polyethylenglykols und der hochdispersen Kieselsäure mengengleich Magnesiumaluminiumsilikat (Veegum HV[®]) enthielt, zeigte ein der Paste von Beispiel 1 analoges Verhalten.

Beispiel 4

- 30 Eine Paste, entsprechend Beispiel 1 hergestellt, die statt des Polyethylenglykol 480 g Cetylstearylalkohol enthielt und vor dem Abfüllen bei 66,5 mbar (50 Torr) entgast wurde, hatte eine Konsistenz, die anders als die Paste von Beispiel 1 weitgehend unabhängig von den Scherbedingungen war.

Beispiel 5

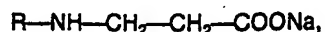
- 35 Eine von den Scherbedingungen weitgehend unabhängige Konsistenz wies auch eine Paste analog Beispiel 1 auf, bei der das Polyethylenglykol nur zur Hälfte durch Cetylstearylalkohol ersetzt war.

Beispiel 6

- 40 Beispiel 6 ist ein Beispiel für eine nichterfindungsgemäße Paste. Stellte man eine Paste nur aus dem nichtionischen Tensid, der quartären Ammoniumverbindung, dem Aktivator für Perverbindungen und dem Komplexbildner und dem Schaumregulator von Beispiel 1 her, erhielt man eine Paste, die beim Kontakt mit Wasser zu einem Klumpen gelierte, der sich innerhalb 15 Minuten nicht in der Waschflotte auflöste.

Patentansprüche

- 50 1. Wasch-Zusatz, umfassend
a) ein Gemisch aus mehreren Waschmittelbestandteilen
b) ein a) umhüllendes beutelartiges Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol,
55 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) wenigstens ein nichtionisches Tensid, eine quartäre Ammoniumverbindung mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Anlagerungsprodukt von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindung der Formel



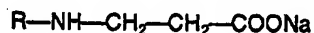
- in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, einen Aktivator für Perverbindungen und einen mehrwertigen Alkohol als
65 Antigelmittel und soviel an Viskositätsregulatoren enthält, daß es eine Viskosität von 1 000 bis 100 000

mPas bei einem Schergefälle zwischen 5 und 500 s⁻¹ aufweist.

2. Wasch-Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) als Antigelmittel einen mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.
3. Wasch-Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) als Antigelmittel ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C₁₀—C₂₀—Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthält.
4. Wasch-Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt.
5. Wasch-Zusatz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkohol/Ethylenoxid-Addukt im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu (0,5 bis 4) liegt.
6. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich in Wasser leicht lösliche Verbindungen, vorzugsweise aus der Natriumborat, Natriumchlorid, Natriumacetat und Zucker umfassenden Gruppe enthält.
7. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich in Wasser unlösliche Stoffe, vorzugsweise aus der Zeolith A, hochdisperse Kieselsäure, Schichtsilikate umfassenden Gruppe enthält.
8. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich Polyglykole und/oder Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthält.
9. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) als waschkraftverstärkendes nichtionisches Tensid ein Fettalkohol- oder insbesondere Oxoalkoholethoxylat mit 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und gegebenenfalls ein Schaumdämpfungsmittel enthält.
10. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) eine quartäre Ammoniumverbindung, deren langkettiger Alkylrest oder Alkenylrest 10 bis 20, vorzugsweise 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatome und im übrigen drei Methylgruppen aufweist und vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid ist, enthält.
11. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator für Perverbindungen Tetraacetylenylendiamin enthält.
12. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonolalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vorzugsweise das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure enthält.
13. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid gegebenenfalls zusammen mit dem Schauminhibitor auf 40 bis 75 °C erwärmt, das Antigelmittel und gegebenenfalls den Komplexbildner damit vermischt, den Aktivator für Perverbindungen, die quartäre Ammoniumverbindung und/oder das Aminderivat und/oder die Verbindung der Formel R—NH—CH₂—CH₂—COONa zusammen mit den Viskositätsregulatoren unter Einleiten hoher Scherkräfte in dem Vorgemisch suspendiert, anschließend auf Raumtemperatur abkühlt und mit einem beutelartigen Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt.

Claims

1. A washing additive comprising
 - a) a mixture of several detergent constituents,
 - b) a bag-like structure surrounding a) of a polyvinylalcohol-based film readily soluble in borate-containing aqueous solutions,
 characterized in that the mixture a) contains at least one nonionic surfactant, a quaternary ammonium compound containing a long-chain C₁₀—C₂₀-alkyl or alkenyl radical and, for the rest, C₁—C₄-alkyl radicals and/or an adduct of from 1 to 6 moles of ethylene oxide with 1 mole of a primary fatty amine containing a long-chain C₁₀—C₁₆-alkyl or alkenyl radical and/or a compound corresponding to the following formula



in which R is an alkyl or alkenyl radical containing from 10 to 18 carbon atoms, more especially 14 carbon atoms, an activator for per compounds and a polyhydric alcohol as antigel agent and viscosity regulators in such a quantity that it has a viscosity of from 1 000 to 100 000 mPa.s for a shear gradient of from 5 to 500 s⁻¹.

2. A washing additive as claimed in Claim 1, characterized in that the mixture a) contains a

polyhydric C₂-C₄-alcohol as antigel agent.

3. A washing additive as claimed in Claim 2, characterized in that the mixture a) contains as antigel agent a mixture of a polyhydric alcohol and condensation products of C₁₀-C₂₀-fatty alcohols with from 1 to 4 moles of ethylene oxide per mole of fatty alcohol.

5 4. A washing additive as claimed in Claim 2, characterized in that the ratio by weight of nonionic surfactant to polyhydric alcohol is in the range from 1 : 1 to 1 : 2.

5. A washing additive as claimed in Claim 3, characterized in that the ratio by weight of nonionic surfactant to polyhydric alcohol to fatty alcohol/ethylene oxide adduct is in the range from (7 to 12) : (5 to 16) : (0.5 to 4).

10 6. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 5, characterized in that the mixture a) additionally contains compounds readily soluble in water, preferably from the group comprising sodium borate, sodium chloride, sodium acetate and sugars.

7. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 6, characterized in that the mixture a) additionally contains substances insoluble in water, preferably from the group comprising zeolite A, highly disperse silica, layer silicates.

15 8. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 7, characterized in that the mixture a) additionally contains polyglycols and/or adducts of from 15 to 25 moles of ethylene oxide with 1 mole of fatty alcohol.

9. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 8, characterized in that the mixture a) contains as the detergency-boosting nonionic surfactant a fatty alcohol or, more particularly, an oxoalcohol ethoxylate containing from 12 to 18 and preferably from 14 to 15 carbon atoms and from 3 to 10, preferably from 6 to 8 and, more particularly, approximately 7 moles of ethylene oxide per mole of alcohol and, optionally, a foam inhibitor.

10. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 9, characterized in that the mixture a) contains a quaternary ammonium compound of which the long-chain alkyl radical or alkenyl radical contains from 10 to 20, preferably from 10 to 16 and, more especially, approximately 14 carbon atoms and, for the rest, 3 methyl groups and is preferably tetradecyl trimethylammonium bromide.

11. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 10, characterized in that it contains tetraacetyl ethylene diamine as the activator for per compounds.

12. A washing additive as claimed in any of Claims 1 to 11, characterized in that the mixture a) additionally contains water-soluble salts of alkane polyphosphonic acids from the group comprising phosphonoalkane polycarboxylic acids and amino- and hydroxy-substituted alkane polyphosphonic acids, more especially the alkali salts of amino-tris-(methylenephosphonic acid), dimethylene-amino-methanediphosphonic acids, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, 1-phosphonoethane-1,2-dicarboxylic acid, 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and, preferably, the hexasodium salt of ethylene diamine tetramethylene phosphonic acid.

13. A process for producing the washing additive claimed in any of Claims 1 to 12, characterized in that the nonionic surfactant and, optionally, the foam inhibitor are heated to 40-75 °C, the antigel agent and, optionally, the complexing agent are mixed in, the activator for per compounds, the quaternary ammonium compound and/or the amine derivative and/or the compound corresponding to the formula R-NH-CH₂-CH₂-COONa are suspended together with the viscosity regulators in the premix under the effect of intense shear forces, the suspension thus obtained is subsequently cooled to room temperature and introduced into a bag-like structure of a polyvinyl-alcohol-based film readily soluble in borate-containing aqueous solutions.

Revendications

1. Additif de lavage comprenant

50 a) un mélange de plusieurs constituants d'agents de lavage,

b) un article façonné en forme de sac comprenant le mélange a) et constitué d'une feuille à base d'alcool polyvinylique se dissolvant aisément dans des solutions aqueuses contenant des borates, caractérisé en ce que le mélange a) contient au moins un agent tensio-actif non ionique, un composé d'ammonium quaternaire comportant un radical alkyle ou alcényle à longue chaîne contenant 10 à 20 atomes de carbone et, par ailleurs, des radicaux alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone et/ou un produit de fixation de 1 à 6 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'une amine grasse primaire comportant un radical alkyle ou alcényle à longue chaîne de 10 à 16 atomes de carbone et/ou un composé de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle contenant 10 à 18 atomes de carbone, en particulier, 14 atomes de carbone, un activateur pour percomposés et un alcool polyvalent, comme agent antigéifiant, ainsi que des régulateurs de viscosité en une quantité calculée de telle sorte que cet additif ait une viscosité de 1 000 à 100 000 mPa.s à un gradient de cisaillement se situant entre 5 et 500 s⁻¹.

2. Additif de lavage selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme agent antigélifiant, le mélange a) contient un alcool polyvalent comportant 2 à 4 atomes de carbone.
3. Additif de lavage selon la revendication 2, caractérisé en ce que, comme agent antigélifiant, le mélange a) contient un mélange d'un alcool polyvalent et de produits de condensation d'alcools gras en C₁₀-C₂₀ avec 1 à 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras.
4. Additif de lavage selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport pondéral de l'agent tensio-actif non ionique à l'alcool polyvalent se situe dans l'intervalle de 1 : 1 à 1 : 2.
5. Additif de lavage selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral de l'agent tensio-actif non ionique à l'alcool polyvalent et au produit d'addition d'alcool gras/oxyde d'éthylène se situe dans l'intervalle de (7 à 12) à (5 à 16) à (0,5 à 4).
6. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange a) contient, en outre, des composés aisément solubles dans l'eau choisis, de préférence, parmi le groupe comprenant le borate de sodium, le chlorure de sodium, l'acétate de sodium et le sucre.
7. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le mélange a) contient, en outre, des substances insolubles dans l'eau, de préférence, des substances choisies parmi le groupe comprenant la zéolite de type A, l'acide silicique en forte dispersion, ainsi que les silicates stratifiés.
8. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange a) contient, en outre, des polyglycols et/ou des produits d'addition de 15 à 25 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcool gras.
9. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, comme agent tensio-actif non ionique renforçant la force de lavage, le mélange a) contient un éthoxylate d'alcool gras ou, en particulier, un éthoxylate d'un oxo-alcool contenant 12 à 18, de préférence, 14 ou 15 atomes de carbone et 3 à 10, de préférence, 6 à 8 et, en particulier, environ 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool et éventuellement un agent inhibiteur de mousse.
10. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le mélange a) contient un composé d'ammonium quaternaire dont le radical alkyle ou le radical alcényle à longue chaîne comporte 10 à 20, de préférence, 10 à 16, et, en particulier, environ 14 atomes de carbone et, par ailleurs, 3 groupes méthyle et est, de préférence, le bromure de tétradécyltriméthylammonium.
11. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, comme activateur pour percomposés, il contient de la tétracétyl-éthylène-diamine.
12. Additif de lavage selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le mélange a) contient, en outre, des sels hydrosolubles d'acides alcane-polyphosphoniques choisis parmi le groupe comprenant les acides phosphonoalcane-polycarboxyliques et les acides alcane-polyphosphoniques substitués par un groupe amino et par un groupe hydroxyle, en particulier, de sels alcalins de l'acide amino-tris-(méthylène-phosphonique), des acides diméthylène-amino-méthane-diphosphoniques, de l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-disphosphonique, de l'acide 1-phosphono-éthane-1,2-dicarboxylique, de l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxyliques et, de préférence, le sel hexasodique de l'acide éthylène-diamino-tétraméthylène-phosphonique.
13. Procédé de préparation d'un additif de lavage selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on chauffe l'agent tensio-actif non ionique éventuellement conjointement avec l'inhibiteur de mousse, à une température de 40 à 75 °C, on y mélange l'agent antigélifiant et éventuellement l'agent complexant puis, tout en introduisant d'importantes forces de cisaillement, on met en suspension, dans le prémélange ainsi formé, l'activateur pour percomposés, le composé d'ammonium quaternaire et/ou le dérivé aminé et/ou le composé de formule $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, conjointement avec les régulateurs de viscosité et ensuite, on refroidit à la température ambiante et on enveloppe le mélange obtenu dans un article en forme de sac constitué d'une feuille à base d'alcool polyvinylique, pouvant se dissoudre aisément dans des solutions aqueuses contenant des borates.

50

55

60

65